

что при высоких анодных потенциалах ЛА меди обусловлено действием ацетат-ионов, возникающих как результат вторичных процессов окисления аспарагинат-ионов.

На основе формально-кинетического подхода предложен механизм инициирования питтинга в двух зонах локальной активации меди, который коррелирует с теорией нуклеофильного замещения диссоциативного типа (как и для одноосновных аминокислот) [3] и с принципом «жестких и мягких кислот и оснований» (ЖМКО) [4].

1. Kaluzhina S.A., Orlova E.V. Proceed. of 15<sup>th</sup> ICC. Granada, Spain. (2002) №137.
2. Калужина С.А., Никитченко Е.В., Скрыпникова Е.А. Коррозия: материалы, защита. (2004). 5. С.5.
3. Кузнецов Ю.И. Защита металлов. (1987) 23. С.739.
4. Aramaki K.J. Electrochem.Soc. (1991) 138. P. 1483.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА С ГАЛАКТАРОВОЙ КИСЛОТОЙ

*Офлиди А. И., Фролов В. Ю., Шестакин А. И.*

Кубанский государственный университет, Краснодар.

Электрохимический синтез является перспективным методом получения комплексных соединений переходных металлов с карбоксил-, карбонил- и гидроксилсодержащими лигандами, многие из которых находят применение в различных отраслях промышленности [1]. Был проведен электрохимический анодный синтез комплексных соединений галактаровой кислоты с Cu, Ni и Zn в насыщенном водном растворе лиганда с использованием в качестве растворяемых анодов соответствующих металлов. Процессы проводили при силе тока  $I = 25$  мА и потенциале  $U = 1,0$  В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Были получены твердые нерастворимые галактараты d-металлов, которые затем были исследованы методами ИК-спектроскопии, комплексонометрии и газообъемного анализа. В результате был определен их состав и приведена предполагаемая структура координационного центра. Ниже приведен состав и предполагаемые формулы полученных комплексов:

Соединение	Брутто-формула
$(\text{CuOH})_2\text{Gala} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_{12}\text{Cu}_2$
$(\text{NiOH})_2\text{Gala}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{Ni}_2$
$(\text{ZnOH})_2\text{Gala}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{Zn}_2$

где Gala – галактарат-анион.

Во всех случаях образовались основные комплексные соли, что можно объяснить увеличением pH раствора в ходе электросинтеза при разряде воды на катоде. Высокие выходы по току (~70 – 80 %) свидетельст-

вуют о перспективности использования электрохимического синтеза для получения комплексных соединений галактаровой кислоты.

1. Фролов В. Ю., Болотин С. Н., Панюшкин В. Т. // Журн. прикл. хим. 2005. Т. 78. № 6. С. 918 - 923.

## РЕДОКС-ПАРА Ti(IV)/Ti(III) В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

*Бусыгина Н.В., Лисицын Ю.А.*

Казанский государственный университет

Электрохимическое аминирование ароматических соединений, слабо растворимых в воде, проводится в сернокислых растворах в присутствии органического растворителя, уксусной кислоты или ацетонитрила.

Для выяснения причин меньшего выхода аминосоединений в растворах разбавленной серной кислоты, содержащих CH<sub>3</sub>COOH, в настоящей работе методами классической и коммутаторной полярографии изучено электрохимическое поведение Ti(IV) в водно-органических средах, имеющих постоянное молярное отношение H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, соответствующее молярному отношению водного раствора 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> восстановление Ti(IV) протекает необратимо, предельный ток классической полярограммы является кинетическим. Появление в растворе уксусной кислоты приводит к смещению потенциала полуволны ( $E_{1/2}$ ) в область более катодных потенциалов и снижению тангенса угла наклона ( $\lg \beta$ ). Влияние растворителя более резко выражено при концентрациях уксусной кислоты до 3 М. В отсутствие растворителя, например, и при его концентрациях 1, 3, 5 и 8 М  $E_{1/2}$  составляет соответственно -820, -855, -885, -890 и -895 мВ (Ag/AgCl),  $\lg \beta$  – 145, 130, 115, 110 и 110 мВ. Наличие в сернокислом растворе 1.1 М CH<sub>3</sub>CN отражается в смещении  $E_{1/2}$  классической полярограммы на 80 мВ в область более катодных потенциалов, снижении ее  $\lg \beta$  до 120 мВ и появлении в области потенциалов +0.05 ÷ -0.20 В еще одной волны (волны № 2), являющейся обратимой. При дальнейшем повышении концентрации растворителя первая волна восстановления Ti(IV) начинает сливаться с волной восстановления ионов гидроксония и обсчету не подлежит, хотя в растворе, содержащем 8.8 М CH<sub>3</sub>CN, еще удается зарегистрировать небольшую анодную волну, записанную по второй схеме коммутации от потенциалов существенно более анодных, чем потенциалы подножия классической полярограммы.

На основании данных о потенциалах процессов аминирования и результатов полярографических исследований можно утверждать, что аминирование ароматических субстратов в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии ацето-